

小红参的乔木烷型三萜新成分 (I)

邹 澄 郝小江 陈昌祥 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

摘要 从小红参 (*Rubia yunnanensis* Diels.) 中分得 3 个乔木烷型三萜成分, 其中 2 个为新化合物, 经光谱解析与化学方法证明其结构为 3β , 7β , 28-三羟基-19 α -乙酰氧基乔木-9 (11)-烯和 7β , 28-二羟基-19 α -乙酰氧基乔木-9 (11)-烯-3-酮, 并分别命名为茜草乔木醇 G 和茜草乔木酮 A。另一个化合物为已知茜草乔木醇 A。

关键词 小红参; 茜草科; 乔木烷; 茜草乔木醇 G; 茜草乔木酮 A

NEW ARBORANE TYPE TRITERPENOIDS FROM RUBIA YUNNANENSIS (I)

ZOU Cheng, HAO Xiao-Jiang, Chen Chang-Xiang, ZHOU Jun

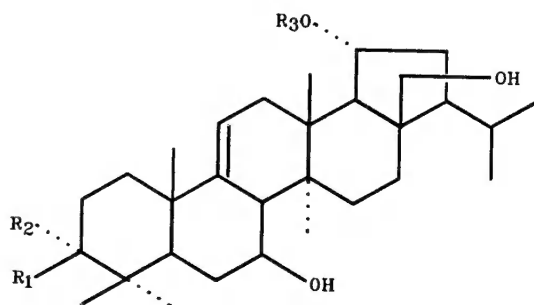
(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract Two new arborane type triterpenoids, rubiarbonol G (1) and rubiarbonone A (2), together with rubiarbonol A, were isolated from the roots of *Rubia yunnanensis* Diels. Their structures were elucidated as 19 α -acetoxy- 3β , 7β , 28-trihydroxy-arbor-9 (11)-ene and 19 α -acetoxy- 7β , 28-dihydroxyarbor-9 (11)-en-3-one by spectral and chemical methods, respectively.

Key words *Rubia yunnanensis*; Rubiaceae; Arborane; Rubiarbonol G; Rubiarbonone A

茜草为我国传统中药, 有行血、止血、通经活络、止咳等功效。近来由于从茜草 (*Rubia cordifolia* L.) 刺茜草 (*R. akane* Nakai)^[1, 2] 中发现了高活性低毒的抗癌成分, 引起人们对该属植物的深入研究。小红参 (*Rubia yunnanensis* Diels.) 民间用作茜草代用品^[1], 其化学成分未见报道。我们从小红参的甲醇提取物中分到 19 个乔木烷型三萜成分, 本文报道其中 3 个成分: 一个为已知的茜草乔木醇 A (3)^[3], 另两个为新成分, 茜草乔木醇 G (1) 和茜草乔木酮 A (2)。

化合物 3 为无色针晶, mp 260—262℃, 其光谱数据及物理常数均与文献^[3]报道的茜草乔木醇 A 完全一致, 故 3 确定为茜草乔木醇 A。



(1) $R_1=OH$, $R_2=H$, $R_3=Ac$

(2) $R_1, R_2=O$, $R_3=Ac$

(3) $R_1=OH$, $R_2=R_3=H$

化合物 1 为无色针晶, mp 170—173℃, 对 Liebermann 反应呈正反应, 分子式 $C_{32}H_{52}O_5$ (质谱和碳谱)。与茜草乔木醇 A (3) 相比较, 其 1H NMR 与 ^{13}C NMR 谱除多一乙酰氧基信号 (δ 2.13 (3H, s) 及 21.81 (s), 171.00 (s)) 外, 其余信号极为相似。化合物 1 经皂化反应, 所得产物为 3, 提示 1 是 3 的乙酰化物。比较二者的 ^{13}C NMR 谱, 发现 1 的 C-19 信号较 3 向低场位移 4.05 ppm, C-18 与 C-20 信号则分别向高场位移 3.67 ppm 及 3.04 ppm (表 1), 提示 C-19 上连有乙酰氧基。比较二者的 1H NMR 谱发现 1 的 H-19 信号为 δ 6.04 (1H, td, $J=10$, 3Hz), 较之 3 的 δ 5.05 (1H, td, $J=10$, 3Hz) 向低场位移了约 1.0 ppm, 偶合情况完全一致, 也说明 C-19 上连有乙酰氧基, 且与 3 的 19 位羟基一样都是处于 α 位。基于以上事实, 茜草乔木醇 G 结构为 3 β , 7 β , 28-三羟基-19 α -乙酰氧基乔木-9 (11) -烯。

化合物 3 为无色针晶, mp 152—155℃, 对 Liebermann 反应呈正反应, 分子式 $C_{32}H_{50}O_5$ (质谱和碳谱)。 ^{13}C NMR 谱提示 2 与 1 为同一类型化合物, 所不同的是 C-3 信号向低场位移至 δ 215.22 (s), C-2 及 C-4 化学位移向低场分别位移 6.36 ppm 和 7.88 ppm (表 1), 同时 4 位上两个甲基信号也发生明显改变, 各由 δ 28.77 和 16.42 位移至 δ 25.42 和 21.12 ppm, 其 1H NMR 谱与 1 相比较, δ 3.50 处 H-3 信号消失, 同时在 δ 2.85 处出现一组 2 个质子的多重峰 (为羰基 α 位质子)。以上事实说明茜草乔木酮 A 结构为 7 β , 28-二羟基-19 α -乙酰氧基乔木-9 (11) -烯-3-酮。

有趣的是在自然界中迄今已发现的乔木烷型三萜化合物为数颇少, 茜草属中一系列该类型化合物的存在, 在化学分类学上可能具有一定意义。

实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 未经校正; Perkin-Elmer 577 型分光光度计测定红外光谱, KBr 压片; Bruker AM-400 型波谱仪测定 1H 和 ^{13}C 核磁共振谱, C_5D_5N 为溶剂; Finnigan-4510 型质谱仪测定质谱, EI, 70eV。

10 kg 小红参根粉, 甲醇提取 3 次, 回收溶剂后得 1.0 kg 粗提物, 经活性碳柱层析, ($CHCl_3$, EtOAc 和 $CHCl_3$: CH_3OH v/v 3:2 洗脱), Sephadex-LH20 柱层析 (CH_3OH : H_2O , v/v, 8:2) 及硅胶柱层析 ($CHCl_3$ - CH_3OH), 得 0.64 g 化合物 3, 0.024 g 化合物 1 和 0.037 g 化合物 2, 得率分别为: 0.0064%, 0.00024% 和 0.00037%。

茜草乔木醇 G (rubiaronol G) (1), 无色针晶 $C_{32}H_{52}O_5$, mp 170—173℃; $IR_{\nu_{max}^{KBr}}cm^{-1}$: 3415, 1700, 1624; MS m/z : 516 (M^+ , $C_{32}H_{52}O_5$); ^{13}C NMR 数据见表 1; 1H NMR 数据见表 2。

表 1 化合物 1—3 的 ^{13}C NMR 化学位移值 (δ 值, 吡啶)

Table 1 ^{13}C NMR Chemical Shifts of Compounds 1—3 (δ value, Py- d_5)

	C-1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	37.20	28.82	78.16	39.56	49.11	33.90	72.20	49.42	148.08	39.99	116.80
2	37.40	35.18	215.22	47.44	49.30	34.44	71.58	49.91	146.41	38.12	118.01
3	37.10	28.82	78.15	39.55	49.11	33.96	72.26	49.53	147.79	39.92	117.43
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	1	22
1	36.65	39.56	40.32	33.13	33.63	48.46	56.41	74.87	40.47	57.69	30.28
2	36.60	39.49	40.28	33.05	33.56	48.41	56.32	74.75	40.43	57.61	30.25
3	37.73	38.49	40.36	33.14	33.46	49.11	60.08	70.82	43.51	58.18	30.83
	23	24	25	26	27	28	29	30	Ac-Me	Ac-CO	
1	28.77	16.42	22.14	17.13	16.51	63.25	23.13	23.36	21.81	171.00	
2	25.42	21.12	22.03	16.97	16.35	63.22	23.09	23.31	21.76	170.90	
3	28.82	16.50	22.16	17.37	16.86	63.02	25.52	23.73	—	—	

表 2 化合物 1—3 的 ¹H NMR 光谱数据 (吡啶)

Table 2 ¹H NMR Spectra Data of Compounds 1—3 (Py-d₅, Coupling Constants in Hz)

H	1	2	3
H-3	3.50(dd,11,5)	—	3.47(dd,10,5)
H-6	2.30(m)	2.28(m)	2.29(m)
H-7	4.05(td,10,5)	4.00(td, 10,5)	4.07(td,10,5)
H-11	5.41(brd,6)	5.35(brd,6)	5.52(brd,6)
H-15	2.77(dt,14,3)		2.82(dt,15,4)
H-18	2.40(d,10)	2.38(d,10)	2.35(d,10)
H-19	6.04(td,10,3)	6.04(td,10,3)	5.05(td,10,3)
CH ₃ -23	1.23(s)	1.24(s)	1.23(s)
CH ₃ -24	1.09(s)	1.03(s)	1.09(s)
CH ₃ -25	1.18(s)	1.15(s)	1.18(s)
CH ₃ -26	1.27(s)	1.26(s)	1.34(s)
CH ₃ -27	1.36(s)	1.36(s)	1.43(s)
CH ₃ -28	4.26;3.93(d,11)	4.25;3.93(d,11)	4.22;4.09(d,11)
CH ₃ -29	0.88(d,6)	0.89(d,6)	0.96(d,6)
CH ₃ -30	0.98(d,6)	0.99(d,6)	1.09(d,6)
CH ₃ -CO	2.13(s)	2.14(s)	—

茜草乔木酮 A (rubiaronone A)(2), 无色针晶, C₃₂H₅₀O₅, mp 153—155℃; IR ν^{KBr}_{max}cm⁻¹: 3400, 1700, 1660; MS m/z: 514 (M⁺, C₃₂H₅₀O₅); ¹³C NMR 数据见表 1; ¹H NMR 数据见表 2。

茜草乔木醇 A (rubiaronol A) (3), 无色针晶, C₃₀H₅₀O₄, mp 260—262℃; IR ν^{KBr}_{max}cm⁻¹: 3310, 1639cm⁻¹; MS m/z: 474 (M⁺, C₃₀H₅₀O₄); ¹³C NMR 数据见表 1; ¹H NMR 数据见表 2。

茜草乔木醇 G (1) 的皂化反应: 取 2 mg 茜草乔木醇 G (1), 以 2% 的 KOH 处理, 放置过夜, 然后以稀盐酸中和至中性, 溶液与茜草乔木醇 A (3) 通过高效薄层板对照, 以石油醚—丙酮 (6 : 4) 展开, 硫酸显色, 二者 Rf 值 (0.44) 完全一致。

致谢 本文所有光谱数据均由本室仪器分析组测定。结构鉴定过程中与张宏杰同志进行过有益的讨论。

参 考 文 献

(1) 王素贤, 华会明, 吴立军等. 中药茜草的研究进展. 沈阳药学院学报 1990; 7: 303—308
(2) Itokawa H, Takeya K, Mihara K, et al. Studies on the antitumor cyclic hexapeptides obtained from Rubiae radix. *Chem Pharm Bull* 1983; 31: 1424
(3) Itokawa H, Qiao Y F, Takeya K. New arborane type triterpenoids from Rubia cordifolia var. pratensis and R. oncotricha. *Chem Pharm Bull* 1990; 38 (5): 1435—1437